

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/76854 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B29C 70/68**,
45/16, B32B 7/04, 31/30 // B29K 711:08

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/03780**

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. April 2001 (03.04.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
100 17 486.8 7. April 2000 (07.04.2000) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HÜFFER, Stephan**
[DE/DE]; Luitpoldstrasse 19, 67063 Ludwigshafen (DE).
RÖSCH, Joachim [DE/DE]; Friesenstrasse 16, 67063
Ludwigshafen (DE). **IGL, Georg [DE/DE];** Bachstrasse
5, 71554 Weissach (DE). **BARTL, Jürgen [DE/DE];**
Sonnenstrasse 2, 67063 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **MULTILAYER COMPOSITE BODY FROM LEATHER AND THERMOPLASTICS**

(54) Bezeichnung: **MEHRSCHICHTIGER VERBUNDKÖRPER VON LEDER UND THERMOPLASTEN**

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a multilayer composite body comprising a leather layer, a layer produced from a first polymer acting as the soft component and adjoining on one side the leather layer, and a layer produced from a second polymer acting as the hard component and adjoining said layer. The leather and the first polymer acting as the soft component are interlinked by means of a tool that has a molding surface on which the leather comes to rest at a pressure of at least 50 bar, preferably of more than 100 bar, especially more than 180 bar, and at a temperature of more than 100 °C, preferably 180 to 280 °C, especially 200 to 250 °C. The molding surface of the tool resting against the leather is brought to the desired temperature and the second polymer acting as the hard component is molded onto the first polymer. The invention further relates to a composite body obtained by the inventive method. The inventive composite body is characterized by its high stability and robustness and imparts a soft touch sensation when the leather surface is touched.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Verbundkörpers, umfassend eine Schicht aus Leder, eine sich zu einer Seite an die Schicht aus Leder anschließenden Schicht aus einem als Weichkomponente wirkenden ersten Polymeren und einer sich an diese anschließenden Schicht aus einem als Hartkomponente wirkenden zweiten Polymeren, wobei das Leder und das als Weichkomponente wirkende erste Polymere mit einem Werkzeug, das eine Formfläche aufweist, an der das Leder zur Anlage gelangt, bei einem Druck von mindestens 50 bar, vorzugsweise mehr als 100 bar, insbesondere mehr als 180 bar, und einer Temperatur von mehr als 100 °C, vorzugsweise 180 bis 280 °C, insbesondere 200 bis 250 °C verbunden werden, wobei die am Leder anliegende Formfläche des Werkzeugs temperiert wird, und das als Hartkomponente wirkende zweite Polymere auf das erste Polymere aufgeformt wird, sowie einen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Verbundkörper. Der Verbundkörper zeichnet sich durch eine sehr hohe Stabilität und Robustheit aus und vermittelt beim Betasten der Lederoberfläche einen "soft touch".



WO 01/76854 A1

Mehrschichtiger Verbundkörper von Leder und Thermoplasten

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, insbesondere großflächigen Verbundkörpers, umfassend eine Schicht aus Leder, eine sich zu einer Seite an die Schicht aus Leder anschließende Schicht aus einem als Weichkomponente

10 wirkenden ersten Polymeren und einer sich an dieser anschließenden Schicht aus einem als Hartkomponente wirkenden zweiten Polymeren, sowie einen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen mehrschichtigen Verbundkörper.

15 Bei Fahrzeugen der gehobenen Preiskategorie ist es zur Erzeugung eines exklusiven Eindrucks üblich, den Innenraum des Fahrzeugs mit Leder auszukleiden. Dazu werden die bereits vorgeformten Formteile wie Türinnenverkleidungen, Armaturen Bretter, Mittelkon-

20 gegebenenfalls vorgeformten Lederstrukturen beklebt. Insbesondere im Fall von nicht-planen Oberflächen muß das Leder in einem separaten Arbeitsgang entweder in Form genäht oder getrennt tief gezogen werden. Eine solche Kaschierung von Formteilen ist nur schwer automatisierbar und wegen des hohen Anteils an Handarbeit

25 sehr teuer. Die bisher üblichen Verkleidungsverfahren führen auch nur zu unbefriedigenden Ergebnissen. So müssen Emissionen von Lösemitteln und Restmonomeren aus den Klebstoffsystemen in Kauf genommen werden. Insbesondere in Automobilen sind die Verkleidungen sehr extremen Temperatur- oder Feuchtigkeitsschwankungen aus-

30 gesetzt, so daß es durch Schwunderscheinungen zu Verwerfungen der Lederverkleidung kommen kann. Ferner eignet sich für das bislang übliche Verkleidungsverfahren lediglich ausgewähltes Narbenleder erster Qualität.

35 Weitere Bereiche, in denen eine Kaschierung von Formteilen zur Anwendung gelangt, sind beispielsweise Koffer oder auch Möbel. So werden zum Beispiel aus Hartplastik gefertigte Lehnen und Sitzflächen von Stühlen mit Leder kaschiert.

40 Meist ist neben dem optischen Eindruck der lederkaschierten Formteile auch der Eindruck wichtig, der beim Betasten entsteht. Die Oberfläche soll sich angenehm anfühlen, also einen "soft touch" aufweisen. Bisher wurde das Leder zu diesem Zweck in einem getrennten Arbeitsschritt zunächst mit einer Schaumschicht beklebt.

45 Der so erhaltene Verbund wurde anschließend durch Kleben mit dem Untergrund, zum Beispiel einem Formstück aus Hartplastik, verbunden. Bei beiden Arbeitsvorgängen werden lösemittelbasierte Kleb-

2

stoffsysteme, Dispersionskleber oder Zweikomponenten- Reaktivharzsysteme verwendet, so daß unvermeidlich Emissionen von Lösungsmittels und Restmonomeren in Kauf genommen werden müssen.

- 5 In der DE-OS 2144371 wird ein Verfahren zur Prägekaschierung von Leder in einem HF-Feld beschrieben. Dabei wird die dauerhafte Verbindung einer Leder-bzw. Trägerschicht mit PVC- oder PUR-Schichten unter Mitverwendung eines durch Wärme reaktivierbaren, gegebenenfalls treibmittelhaltigen Klebstoffes in einer Hochfrequenz-
10 quenz-Presse unter gleichzeitiger Prägung im selben Arbeitsgang erzeugt.

- In der DE 19752058 wird ein Verfahren zum Hinterschäumen von eine Kappnaht aufweisenden Lederformstücken beschrieben. Dabei wird
15 ein Lederformstück mit seiner Vorderseite auf die Formhälfte eines geeigneten Werkzeuges aufgelegt und danach in diesem auf die Rückseite des Lederformstückes das Kunststoff-Material unter zumindest geringfügiger Druckentwicklung aufgebracht. Erfindungsgemäß wird der im Bereich der Kappnaht zwischen dem oben liegenden Lederteilstück und dem unten liegenden Lederstück anzutreffende stufenartige Höhenunterschied durch ein zwischen die Ledervorderseite und die Werkzeug-Formhälfte eingelegtes Übergangsstück ausgeglichen. Über die Verfahrensbedingungen der Hinterspritzung des Leders mit dem Kunststoffmaterial werden keine
20 näheren Angaben gemacht.

- In der EP 033 718 3 B1 wird ein Verfahren zur Formgebung von Naturleder, insbesondere von Echtleder-Verkleidungen von Formteilen beschrieben. Dabei wird in die Unterseite des Leders eine
30 Polyurethan-Sperrschicht eingepresst, welche durch Erwärmen reaktiviert wird. Viskosität und Menge der vor dem Pressvorgang auf die Unterseite aufgetragenen Polyurethan-Schicht werden so aufeinander abgestimmt, daß die Dicke der Sperrschicht 35% bis 65% der Dicke der Lederschicht trägt. Im Anschluß an die Sperrschicht
35 wird anschließend ein Formteil hinterschäumt.

- In der DE 299 163 77 U1 wird ein Leder, insbesondere ein Narbenleder, dessen Sichtseite die Narbenstruktur aufweist oder ein mit einer die Sichtseite bildenden Zurichtung versehenes Spaltleder
40 beschrieben, das an seiner der Sichtseite gegenüberliegenden Rückseite eine Schicht aufweist, die als Schaumbeschichtung ausgebildet ist. Die Schicht wird durch Auftragen eines flüssigen Kunststoffmaterials und anschließendem Verfestigen desselben durch Flüssigkeitsentzug hergestellt. Auf diese Weise soll ein
45 Leder mit einem "soft touch" bei geringem Flächengewicht bereitgestellt werden.

In der DE 198 151 115 A1 wird ein lederkaschiertes Innenausstattungsteil sowie ein Verfahren zur Verklebung einer Echtleder-
schicht mit einem Substrat beschrieben. Das lederkaschierte
Innenausstattungsteil für Fahrzeuge weist ein starres Trägerform-
5 teil oder ein flexibles Abstandspolsterteil auf, auf dem mittels
einer Klebeverbindungsschicht eine Echtlederschicht angeordnet
ist. Die Klebeverbindungsschicht besteht aus einem flächigen Trä-
gergebilde und einem darauf vordosierten wärmereaktiven Schmelz-
kleber. Zur Herstellung des Innenausstattungsteils werden die
10 einzelnen Lagen aufeinander angeordnet und kurzzeitig unter
Anpressdruck auf eine Temperatur erwärmt, bei der der Schmelzkle-
ber schmilzt.

In der DE 198 180 34 wird eine Vorrichtung zum Herstellen von
15 hinterschäumten Lederteilen, insbesondere von Lederverkleidungs-
teilen für die Innenausstattung von Fahrzeugen beschrieben. Dabei
wird ein Lederteil in ein eine Oberform und eine Unterform auf-
weisendes Werkzeug eingelegt, das Werkzeug geschlossen und die
Rückseite des Lederteils der Werkzeugform entsprechend hinter-
20 schäumt. Es sind mehrere derartige Werkzeuge auf einer Rundtisch-
anlage installiert, wobei jedes Werkzeug im Laufe der Drehbewe-
gung des Rundtisches, zumindest die folgenden Stationen passiert:
Eine Einlegestation, eine Abklebestation, ein Schaumeintragsta-
tion, eine Aushärtestation und eine Entnahmestation.

25 Es sind auch Versuche unternommen worden, Leder direkt mit Kunst-
stoffen zu hinterspritzen. So berichten S. Anders et al., Kunst-
stoffe 80 (1990), 997-1001, von Versuchen, Leder mit Kunststoffen
zu hinterspritzen. In der EP 0 199 708 A2 wird ein Verfahren zur
30 Herstellung wenigstens zweilagiger Gegenstände beschrieben. Dabei
wird ein Lederstreifen in eine Spritzgießform eingelegt und mit
einem thermoplastischen Kautschuk hinterspritzt. Die Temperatur
des Kunststoffes im Schneckenorraum beträgt etwa 250°C, die
Temperatur des Werkzeugs im Mittel 40°C und der Einspritzdruck
35 beträgt 100 bar. Diese Versuche sind jedoch nur an Probestücken
sehr geringer Größe, z.B. Uhrbändern, durchgeführt worden. Eine
Umsetzung in die Großserienproduktion von insbesondere großflä-
chigen Lederverbundbauteilen ist jedoch bisher gescheitert. Die
Ursache hierfür liegt darin, daß bei den bisher bekannten Verfah-
40 ren keine Lederoberfläche erhalten werden konnte, die ein zufrie-
denstellendes äußeres Erscheinungsbild zeigt. Die Oberflächen wa-
ren unregelmäßig, zeigten eine ungleichmäßige Farbe und wiesen
Fehler, wie Risse oder Falten auf. Insbesondere Leder/Kunststoff-
bauteile mit einer weichen Oberfläche sind z.B. gemäß Woite et
45 al., "Niederdruckverfahren für dekorative Innenausstattungsteile"
in "Kunststoffe im Automobilbau: Rohstoffe, Bauteile, Systeme",
VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994, S. 303, ohne zusätzliche Maßnahmen

nicht zu erhalten, die verhindern, daß Kunststoffmaterial in das Leder eindringt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines
 5 mehrschichtigen Verbundkörpers, umfassend eine Schicht aus Leder, eine sich zu einer Seite an die Schicht aus Leder anschließende Schicht eines als Weichkomponente wirkenden ersten Polymeren und eine sich an diese anschließende Schicht aus einem als Hartkomponente wirkenden zweiten Polymeren, zur Verfügung zu stellen,
 10 wobei das Verfahren einfach durchführbar sein sollte und die Herstellung des mehrschichtigen Verbundkörpers nach Möglichkeit in nur einem Arbeitsschritt ausführbar sein sollte. Insbesondere soll eine Oberfläche erzeugt werden können, die beim Befühlen einen angenehm weichen Eindruck hinterläßt.

15

Die Aufgabe wird bei dem erfindungsgemäß gestalteten Verfahren dadurch gelöst, daß das Leder und das als Weichkomponente wirkende erste Polymer mit einem Werkzeug, das eine Formfläche aufweist, an der das Leder zur Anlage gelangt, bei einem Druck von
 20 mindestens 50 bar, vorzugsweise mehr als 100 bar, insbesondere mehr als 180 bar, und einer Temperatur von mehr als 100°C, vorzugsweise 180 bis 280°C, insbesondere 200 bis 250°C, verbunden werden, wobei die am Leder anliegende Formfläche des Werkzeugs temperiert wird, und das als Hartkomponente wirkende zweite Polymere auf das erste Polymere aufgeformt wird, vorzugsweise durch Hinterspritzen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, eine intensive Verbindung zwischen dem Leder und dem als Weichkomponente
 30 wirkenden ersten Polymeren herzustellen. Die Verbindung erfolgt dabei ohne die Wirkung eines Klebstoffs. Es wird angenommen, daß das Polymere durch den hohen Druck und die hohe Temperatur in das Leder eindringt und so eine irreversible Verbindung hergestellt wird. Es entfällt der Arbeitsschritt, in dem der Klebstoff auf
 35 das Leder bzw. das Polymere aufgebracht wird. Somit werden Emissionen von Lösemitteln und Restmonomeren aus dem Klebstoff vollständig vermieden. Das Leder und das Polymer werden über die gesamte Kontaktfläche miteinander verbunden. Die Verbindung zwischen Leder und Polymer ist dabei so intensiv, daß beim Versuch,
 40 Leder- und Polymerschicht voneinander zu trennen, die Struktur des Leders oder die Polymerschicht zerstört wird. Durch die Weichkomponente wird die Lederschicht nachgiebig und erzeugt bei Berührung ein angenehmes weiches Gefühl. Durch die Kombination mit der Hartkomponente behält der Verbundkörper seine Form und
 45 erhält eine hohe Stabilität. Auch bei intensiven Temperaturbelastungen, wie sie beispielsweise in südlichen Ländern auf dem Armaturenbrett hinter der Windschutzscheibe auftreten, werden keine

Verspannungen erzeugt, die zu einer Zerstörung des Verbundkörpers führen. Vielmehr werden die durch eine Schrumpfung des Leders erzeugten Spannungen vollständig von der Hartkomponente aufgefangen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist auch eine dauerhafte Kaschierungen schwierig gestalteter Formstücke möglich. So können beispielsweise lederverkleidete Rückenlehnen von Stühlen hergestellt werden, wobei auch bei längerem Gebrauch auf der konkaven Seite der Lehne keine Ablösungen der Lederschicht vom Träger beobachtet werden.

10

Es wurde gefunden, daß bei Temperaturen von mindestens 40°C eine Ausbildung von Schweißflecken auf der Lederoberfläche vermieden wird. Zwar erstarrt der eingespritzte Kunststoff rasch, wenn die Temperatur der temperierten Werkzeugformfläche möglichst niedrig gewählt wird und erlaubt damit kurze Taktzeiten, da das fertige Formteil sehr rasch aus dem Werkzeug entnommen werden kann, gleichzeitig ist es vorteilhaft, mit sehr hohem Druck einzuspritzen, um den Hohlraum des Werkzeugs vor dem Erstarren des Kunststoffs vollständig ausfüllen zu können. Wird die Temperatur der temperierten Formfläche des Werkzeugs unterhalb von 40°C gewählt, tritt als Schwierigkeit auf, daß das Leder sehr hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt wird, die zu Verformungen oder Rißbildungen führen können.

25 Wird die temperierte Formfläche des Werkzeugs auf eine Temperatur von mehr als 80°C temperiert, nimmt die thermische Belastung des Leders stark zu, so daß eine zunehmende Zerstörung der Lederstruktur zu beobachten ist, was zu nicht akzeptablen Einbußen bei der Qualität des erzeugten Formteils führt. Außerdem erhöhen sich die Taktzeiten bei der Herstellung der Formteile deutlich, da der Kunststoff wegen der geringeren Temperaturdifferenz zwischen eingespritztem Kunststoff und temperierter Formfläche mit geringerer Geschwindigkeit verfestigt wird.

35 Insbesondere wenn die Temperatur der temperierten Formfläche des Werkzeugs im Bereich von 50 - 60°C gehalten wird, ist ein Hochdruckhinterspritzen bei hohen Temperaturen, beispielsweise bei einer Temperatur von mehr als 100°C, vorzugsweise im Bereich von 180 - 280°C, insbesondere bevorzugt im Bereich von 200 bis 250°C möglich, ohne daß das Leder, auch nicht im Dauerbetrieb, in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Temperierungszeiten können dabei sogar im Bereich von Minuten liegen. Mit dem beschriebenen Verfahren können auch Dünnwandspritzgußanwendungen vorgenommen werden.

6

Zur Vermeidung von Faltenbildung kann insbesondere bei der Herstellung von großflächigen Bauteilen ein Spritzgußverfahren mit einer Kaskadensteuerung zur Anwendung gelangen. Dabei wird der Kunststoff durch mehrere in Fließrichtung des Kunststoffs hintereinander angeordnete Düsen eingespritzt. Die Steuerung der Einspritzung des Kunststoffs erfolgt in der Regel in der Weise, daß der Kunststoff erst zu dem Zeitpunkt durch eine Düse eingespritzt wird, wenn die Düse durch den Kunststoff, der aus der in Fließrichtung des eingespritzten Kunststoffs davor angeordneten Düse eingespritzt wurde, überdeckt ist. Die Einspritzung des Kunststoffs erfolgt also vorzugsweise zeitlich versetzt, wobei die Einspritzung durch die den Rändern des Formteils am nächsten gelegenen Düsen zuletzt erfolgt. Durch die Überdeckung der Düse mit Kunststoff aus einer in Fließrichtung des Kunststoffs davor angeordneten Düse wird eine Faltenbildung vermieden. Da die Einspritzung des Kunststoffs in mehreren Abschnitten erfolgt, legt dieser vor dem Erstarren nur eine geringe Wegstrecke zurück, wodurch auch die mechanische Belastung des Leders geringer wird und keine Risse auf der Lederoberfläche entstehen.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Polymerkomponenten beim Abkühlen geringfügig schrumpfen. Die weiteren Schichten des Verbunds, insbesondere die Lederschicht, werden daher geringfügig gestaucht und stehen unter einer leichten Druckspannung. Wird die Lederschicht beispielsweise durch Einschnitte verletzt, klaffen die Schnittflächen nicht auseinander. Die Schnittkanten werden durch die Druckspannungen der Lederschicht zusammengepresst, so daß keine Verschlechterung des optischen Erscheinungsbildes auftritt. Dies ist beispielsweise bei Reisekoffern von großem Vorteil, da diese auch bei längerem Gebrauch keine übermäßigen Gebrauchsspuren zeigen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle gebräuchlichen Ledersorten verwendbar. Durch die Temperierung der Formfläche des Werkzeugs wird eine Überhitzung und Zerstörung der Lederstruktur durch das mit hohem Druck bei hoher Temperatur aufgetragene thermoplastische Polymere wirksam vermieden. Es können sowohl mit Metallsalzen gegerbte Leder, z.B. Chromleder, verarbeitet werden, die eine hydrothermale Stabilität von ungefähr 100°C aufweisen, wie auch andere Leder, die eine hydrothermale Stabilität von ungefähr 70°C aufweisen. Beispiele für derartige Leder sind Vegetabillleder, Sämischeder sowie FOC (free of chrome)-Leder. Mit Metallsalzen gegerbte Leder weisen im allgemeinen einen höheren Hitzeschrumpf auf.

Metallsalzgegerbte (z.B. Chrom, Aluminium) und metallsalzfreie Leder sowie Verfahren zu deren Herstellung finden sich z.B. in "Das Leder", Jahrgang 43 (1992), Seite 283 ff., ausführlich beschrieben.

5

Besonders einwandfreie Lederoberflächen erhält man, wenn die am Leder anliegende Formfläche des Werkzeugs auf Temperaturen im Bereich von 40 bis 80, bevorzugt 45 - 75, besonders bevorzugt 48 - 70 und insbesondere 50 - 60°C während des Hinterformens mit dem

10 schmelze-flüssigen Kunststoffmaterial gehalten wird.

Es können sowohl un- oder teilbehandelte wie auch behandelte Leder eingesetzt werden.

- 15 Bei der Lederherstellung nach dem Wet-End- und dem Finish-Verfahren werden die Prozesschemikalien und Farbstoffe üblicherweise so gewählt, dass sie dem Druck wie auch den thermischen Bedingungen des Hinterspritzvorgangs standhalten. Vor allem die im Wet-End-Bereich zum Einsatz kommenden Fettungsmittel sind bevorzugt im
- 20 Kollagengeflecht derart fixiert, daß beim Hinterformen keine Fettmigration an die Oberfläche oder in den Kunststoff eintritt. Es kommt sonst zu unerwünschten Glanzstellen und Fettverunreinigungen an der Oberfläche des Formteils bzw. zu einer Beeinträchtigung der Haftung zwischen Leder und Kunststoff. Die in der Vor-
- 25 und Nachgerbung zum Einsatz kommenden Gerbstoffe werden im allgemeinen so gewählt sein, daß eine gute Faserseparierung erfolgt und die Leder eine gute Licht-, Wärme- und Hitzebeständigkeit aufweisen. Dies ist vor allem mit Glutardialdehyd, alleine oder in Kombination mit synthetischen Gerbstoffen auf Basis von
- 30 Dihydroxydiphenylsulfon, zu erreichen. Unabhängig vom gewählten Gerbstoff verfügt das nach dem Wet-End-Verfahren erhaltene Leder vorteilhafterweise über eine ausreichend hohe Schrumpfungstemperatur von mindestens 70°C im nassen Zustand.

- 35 Die Dicke des verwendeten Leders ist im allgemeinen unabhängig von der Form und Anwendung des Lederbauteils und kann im Bereich von 0,4 bis 3,0 mm variieren, wobei in der Regel eine Dicke im Bereich von 0,4 bis 2,0 mm, vorzugsweise 0,8 bis 2,0 mm und insbesondere 1,2 bis 1,8 mm den meisten Anforderungen genügt.

40

Der Druck, mit dem die Verbindung zwischen Lederschicht und Weichkomponente hergestellt wird, ist in seiner Höhe an sich nur durch die technischen Randbedingungen des verwendeten Werkzeugs beschränkt. Eine dauerhafte Verbindung zwischen Leder und Polymer

45 wird bereits ab Drücken von 50 bar erreicht. Sehr gute Ergebnisse werden bei Drücken von mehr als 100 bar, insbesondere mehr als 180 bar erzielt. Bei sehr großen Werkstücken, beispielsweise

Armaturenblettern wird auch mit wesentlich höheren Drücken von beispielsweise 1000 bar gearbeitet.

Der Werkzeuginnendruck, gemessen in der Nähe des Angusses, be-
5 trägt bevorzugt mindestens 50 bar, besonders bevorzugt mindestens 100 bar und insbesondere mindestens 180 bar.

Die Verarbeitungstemperatur wird in Abhängigkeit vom eingesetzten Polymeren gewählt. Vorteilhaft für eine gute Verbindung zwischen
10 Leder und Weichkomponente ist eine hohe Fließfähigkeit des Polymeren. Günstig wird die Schmelzflußrate (MFR) $230 / 2,16 > 5$ g/10 min vorzugsweise zwischen 10 bis 50 g/10 min, gewählt. Die Schmelzflußrate (MFR) wird nach ISO 1133 bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg bestimmt. Ebenso ist ein geringer Gehalt des
15 Polymeren an Netzmitteln wie Glyzerinmonostearat für eine gute Haftung vorteilhaft. Als günstig haben sich Gehalte von weniger als 5000 ppm Netzmittel herausgestellt.

Als das als Weichkomponente wirkende erste Polymer werden Thermo-
20 plastische Elastomere verwendet. Thermoplastische Elastomere (TPE) sind nicht durch ihre chemische Zusammensetzung, sondern vielmehr durch ihre Stoffzustände gekennzeichnet. Geeignete Thermoplastische Elastomere zeichnen sich im allgemeinen dadurch aus, daß sie gleichzeitig weiche und elastische Segmente mit niedriger
25 Glasübergangstemperatur und harte, kristallisierbare Segmente mit geringer Dehnbarkeit, hoher Glasübergangstemperatur und Neigung zur Assoziatbildung aufweisen. Die miteinander nicht verträglichen Hart- und Weichsegmente liegen in sich nicht durchdringenden Phasen vor. Harte und weiche Segmente können Bestandteile eines
30 einzigen Polymeren sein oder in Form einer Mischung aus Elastomeren und Thermoplasten in mikroheterogener Phasenverteilung vorliegen. Die thermodynamisch unverträglichen Phasen können in Form von Tri- oder Mehrblockcopolymeren im selben Makromolekül oder auch in Form von Elastomerblends vorliegen. Danach sind unver-
35 trägliche Phasen aus harten, schmelzbaren und weichen, elastischen Komponenten miteinander verbunden. TPE kehren nach einer Dehnung von 100% und mehr bei Entlastung möglichst spontan und ohne nennenswerte Dehnung wieder in die Ausgangslage zurück. Es können an sich alle bekannten thermoplastischen Elastomere als
40 Weichkomponente verwendet werden. Insbesondere geeignet sind Styrol-Oligoblock-Copolymere (TPE-S) wie Styrol-Butadien-Styrol-, Styrol-Isopren-Styrol- oder Styrol-Ethen-Butadien-Styrol-Blockcopolymere, z.B. die Handelsprodukte Kraton®D, Cariflex®TR bzw. Kraton®G, thermoplastische Elastomere auf Olefinbasis (TPE-O) wie
45 Mischungen aus EPM- oder EPDM-Kautschuken mit kristallinen Polyolefinen, z.B. Polypropylen, z.B. das Handelsprodukt Ferrolene® (Ferro), thermoplastische Polyurethane (TPE-U), z.B. die

Handelsprodukte Desmopan® (Bayer AG) und Estane® (Goodrich), Copolyester-Typen (TPE-E) wie copolymere Polyetherester, z.B. das Handelsprodukt Hytrel® (DuPont) sowie Copolyamid-Typen (TPE-A) wie Polyether-Blockamide, z.B. das Handelsprodukt Pebax® (Atochem).

- 5 Des weiteren können als Thermoplastische Elastomere auch thermoplastischer Natur-, Nitril-, Fluor- und Siliconkautschuk eingesetzt werden.

Herstellung und Eigenschaften geeigneter Thermoplastischer

- 10 Elastomere finden sich z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A26, S.633-664, VCH Verlagsgesellschaft, 1995, Weinheim, beschrieben.

Als thermoplastische Polymere, die als das als Hartkomponente wirkende zweite Polymere verwendet werden können, kommen unter anderem Polypropylen, Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polyethersulfone, Polysulfone, Polyetherketone, Polycycloolefine, Poly(meth)acrylate, Polyamide, Polycarbonate, Polyphenylenether, Polyurethane, Polyacetale, z.B. Polyoxymethylen, Polyester, z.B.

- 20 Polybutylenterephthalate, Polystyrole und Styrol(co)polymerisate wie ABS-, AES-, ASA- oder SAN-Polymerisate in Betracht. Dabei sind sowohl Homopolymere als auch Copolymere dieser thermoplastischen Polymere verwendbar.
- 25 Besonders geeignet sind ABS-Polymerisate (hierbei handelt es sich u.a. um schlagzäh modifizierte Styrol/Acrylnitril-Polymerisate, bei denen Pfropfcopolymerisate von Styrol und Acrylnitril auf Polybutadienkautschuken in einer Copolymermatrix aus Styrol und Acrylnitril vorliegen), ASA-Polymerisate, SAN-Polymerisate,
- 30 Mischungen aus Poly(meth)acrylaten und SAN-Polymerisaten, die mit Polyacrylatkautschuken schlagzäh modifiziert sind (z.B. Terluc®, BASF AG), Polypropylen, Polyamide, Polybutylenterephthalat, Polyethylen, thermoplastische Polyurethane, Polycarbonat oder deren Mischungen, z.B. PPE/HIPS (High Impact Polystyrene)-Blends, z.B.
- 35 im Handel erhältlich unter der Marke Luranyl® (BASF AG). Bevorzugte Polymerblends gehen zurück auf ASA/PC-, ABS/PC-, PBT/ASA-, PBT/ABS- und PBT/PC-Mischungen.

Die vorgenannten Polymere sind im allgemeinen bekannt und finden

- 40 sich beispielsweise in H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992, beschrieben.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren als Hartkomponente eingesetzte zweite Polymere kann auch Recyclate aus diesen thermoplastischen

- 45 Polymeren enthalten oder vollständig oder nahezu vollständig am Recyclaten bestehen.

10

Das bevorzugt verwendete Polybutylenterephthalat ist ein höhermolekulares Veresterungsprodukt von Terephthalsäure mit Butylenglycol mit einer Schmelzflußrate (MFR) nach ISO 1133, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg, von 5 bis 50 g/10 min, insbesondere von 5 bis 30 g/10 min.

Als Copolymere des Styrols kommen insbesondere Copolymere mit bis zu 45 Gew.-%, vorzugsweise mit bis zu 20 Gew.-% an einpolymerisiertem Acrylnitril in Betracht. Derartige Copolymere aus Styrol und Acrylnitril (SAN) weisen eine Schmelzflußrate (MFR), nach ISO 1133, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg von 1 bis 25 g/10 min, insbesondere von 4 bis 20 g/10 min auf.

Weitere, ebenfalls bevorzugt eingesetzte Copolymere des Styrols enthalten bis zu 35 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-% einpolymerisiertes Acrylnitril, bis zu 35 Gew.-% insbesondere bis zu 30 Gew.-% einpolymerisiertes Butadien. Die Schmelzflußrate derartiger Copolymere aus Styrol, Acrylnitril und Butadien (ABS) nach ISO 1133, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg, liegt im Bereich von 1 bis 40 g/10 min, insbesondere im Bereich von 2 bis 30 g/10 min.

Unter ASA-Polymerisate werden im allgemeinen schlagzähmodifizierte Styrol/Acrylnitril-Polymerisate verstanden, bei denen Pfropfcopolymerisate von vinylaromatischen Verbindungen, insbesondere Styrol, und Vinylcyaniden, insbesondere Acrylnitril, auf Polyalkylacrylatkautschuken in einer Copolymermatrix aus insbesondere Styrol und Acrylnitril vorliegen. Im Handel sind ASA-Polymerisate z.B. unter dem Namen Luran®S (Fa. BASF AG) erhältlich.

Geeignete Polycarbonate sind an sich bekannt. Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 Mol-% an weiteren aromatischen Dihydroxyverbindungen. Kommerziell erhältlich sind z.B. die Polycarbonate Makrolon® (Fa. Bayer AG) und Lexan® (Fa. GE Plastics B.V.). Es kommen auch Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und z.B. Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfon bzw. 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexyl, die sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen, in Frage. Letztgenanntes Copolycarbonat ist kommerziell unter dem Handelsnamen Apec®HT (Fa. Bayer AG) erhältlich. Die Polycarbonate können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden. Als Mischungsbestandteil, insbesondere in einer ASA-Substratschicht, liegen Polycarbonate üblicherweise in Mengen von 1 bis 80, bevorzugt 9 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Mischung vor. Der Zu-

satz von Polycarbonaten führt unter anderem zu höherer Thermo-
stabilität und verbesserter Rissbeständigkeit der Verbundschicht-
folien.

- 5 Als Materialien für die Hartkomponente werden insbesondere auch
Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen eingesetzt, wobei
letzteres bevorzugt verwendet wird. Unter der Bezeichnung "Poly-
propylen" sollen dabei sowohl Homo- als auch Copolymere des Pro-
pylens verstanden werden. Copolymere des Propylens enthalten in
10 untergeordneten Mengen mit Propylen copolymerisierbare Monomere,
beispielsweise C₂ bis C₈ -Alk-1-ene, wie unter anderem Ethylen,
But-1-en, Pent-1-en oder Hex-1-en. Es können auch zwei oder meh-
rere verschiedene Comonomere verwendet werden.
- 15 Besonders geeignete Träger sind unter anderem Homopolymere des
Propylens oder Copolymere des Propylens mit bis zu 50 Gew.-% ein-
polymerisierter anderer 1-Alkene mit bis zu 8 C-Atomen. Die Copo-
lymere des Propylens sind hierbei statistische Copolymere oder
Block- oder Impactcopolymere. Sofern die Copolymere des Propylens
20 statistisch aufgebaut sind, enthalten Sie im Allgemeinen bis zu
15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-% andere 1-Alkene mit bis zu
8 C-Atomen, insbesondere Ethylen, 1-Buten oder ein Gemisch aus
Ethylen und 1-Buten.
- 25 Block- oder Impact-Copolymere des Propylens sind Polymere, bei
denen man in der ersten Stufe ein Propylen-Homopolymer oder ein
statistisches Copolymer des Propylens mit bis zu 15 Gew.-%,
bevorzugt bis zu 6 Gew.-% anderer 1-Alkene mit bis zu 8 C-Atomen
herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Propylen- Ethylen-
30 Copolymer mit Ethylengehalten von 15 bis 80 Gew.-%, wobei das
Propylen-Ethylen-Copolymer zusätzlich noch weitere C₄- bis
C₈-Alk-1-ene enthalten kann, hinzupolymerisiert. In der Regel wird
soviel des Propylen-Ethylen-Polymer hinzupolymerisiert, daß das
in der zweiten Stufe erzeugte Copolymer im Endprodukt einen
35 Anteil von 3 bis 60 Gew.-% aufweist.

Das Material der Hartkomponente kann, bezogen auf das Gesamtge-
wicht des Trägers, 1 bis 60, vorzugsweise 5 bis 50, besonders
bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% an verstärkenden Füllstoffen enthal-
40 ten, wie zum Beispiel Holzmehl, amorphe Kieselsäure, Magnesium-
carbonat, Magnesiumhydroxid, Kreide, gepulvertes Quarz, Glimmer,
Mica, Bentonite, Talkum, insbesondere mit einer mittleren Korn-
größe im Bereich von 0,1 bis 10 µm gemessen nach DIN 66115,
Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Glaskugeln, Feldspat oder ins-
45 besondere Calciumsilicate wie Wollastonit und Kaolin.

12

Des weiteren kommen Fasern, worunter vorliegend auch plättchenförmige Produkte zu verstehen sind, in Frage.

Als Beispiele für faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstoff-,
5 Aramid-, Stahl- oder Glasfasern, Aluminium-Flakes, Schnittglas
oder Glasseidenrovings genannt. Besonders bevorzugt sind Glasfasern. Des weiteren können als Fasern Naturfasern wie Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Ramie oder Carnaf eingesetzt werden.

10 Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und/oder einem Haftvermittler ausgerüstet. Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern (staple) eingesetzt werden.

15 Es können auch Mischungen an Fasern und/oder teilchenförmigen Füllstoffen verwendet werden.

Außerdem kann man dem Material der Hartkomponente noch die üblichen Zusatzstoffe wie Licht-, UV- und Wärmestabilisatoren, Ruße,
20 Gleitmittel, Wachse, Effektfarbmittel, oder Flammenschutzmittel und dergleichen in den üblichen und erforderlichen Mengen hinzufügen.

Leder kann als Naturstoff nicht mit beliebig hohen Temperaturen belastet werden, ohne daß eine Denaturierung der Lederstruktur
25 auftritt. Gebräuchliche Chromleder zeigen eine hydrothermale Stabilität von ungefähr 100°C während andere Leder eine hydrothermale Stabilität von ungefähr 70°C aufweisen. Es wurde gefunden, daß ein Verkochen des Leders und eine Zerstörung der Lederstruktur beim Verbinden des Leders und der Weichkomponente bei hohem Druck und
30 hoher Temperatur wirksam vermieden werden kann, wenn die am Leder anliegende Formfläche des Werkzeugs auf eine Temperatur von 10 bis 80°C, vorzugsweise 20 bis 60°C gekühlt wird. Die Lederseite des fertiggestellten Formstücks zeigt in seiner optischen Erscheinung keine Veränderung durch die Verbindung mit der Weichkomponente. Ebenso stimmt das beim Betasten des fertiggestellten Formkörpers vermittelte Gefühl der Lederoberfläche mit dem typischen Ledergefühl überein. Trotz der Anwendung hoher Temperaturen und hohen Drucks beim Verbinden von Lederschicht und Weichkomponente zeigt die Lederseite des fertigen Verbundstücks eine ge-
35 wisse Nachgiebigkeit und Weichheit. Durch die Weichkomponente wird die Lederschicht elastisch unterstützt und behält ihre natürliche Struktur.

Nach einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das erste Polymere und das zweite Polymere in einem gemeinsamen Arbeitsschritt auf das Leder auf-
45 formt. Dadurch wird eine besonders intensive Verbindung der ein-

zelnen Schichten des Verbunds erreicht, wodurch der Verbundkörper eine hohe Stabilität und Robustheit erhält. Ferner läßt sich durch die geringe Anzahl der Arbeitsschritte das Verfahren sehr rationell durchführen und eignet sich daher auch für die Herstellung von Gütern des günstigen Preissegments, die in großen Stückzahlen produziert werden. Das Aufbringen von mehrschichtigen Polymerverbänden auf einem Untergrund ist dem Fachmann an sich bekannt. Entsprechende Vorrichtungen können daher auch für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden.

10

Die Oberfläche der Lederseite des Verbundkörpers kann bei der Ausformung des Verbundkörpers im gleichen Arbeitsschritt in ihrer Gestaltung modifiziert werden, wenn die am Leder anliegende Formfläche des Werkzeugs eine Prägestruktur aufweist. Die durch die Formfläche des Werkzeugs eingeformte Prägung oder Narbung steht irreversibel. Es ist daher beispielsweise sehr einfach möglich, in das Formteil das Emblem eines Herstellers einzuprägen. Bei einer Verarbeitung minderwertiger Leder können Lederfehler perforiert werden. Beim Verbinden von Lederschicht und Weichkomponente werden Löcher im Leder durch die Polymerschmelze gefüllt und ausgeglichen. Das Polymere nimmt durch die Prägestruktur der Formfläche des Werkzeugs die exakt gleiche Oberflächenstruktur an, wie die umgebende Lederoberfläche. Ein farblicher Ausgleich kann beispielsweise durch eine anschließende Pigmentlackierung geschaffen werden.

Die Eigenschaften des Verbundkörpers lassen sich weiter modifizieren, wenn zumindest eines der Polymere aufgeschäumt wird. Auf diese Weise lassen sich zum einen Gewichtseinsparungen verwirklichen, ohne daß Verluste bei der Stabilität des Verbundkörpers hingenommen werden müssen. Insbesondere bei der Weichkomponente läßt sich durch eine Aufschäumung die Elastizität der Lederoberfläche modifizieren, wodurch sich auch das Gefühl, das sich beim Betasten dieser Fläche ergibt, verändern läßt. Für die praktische Anwendung, beispielsweise für Türverkleidungen in Automobilen, Rücklehnen und Sitzflächen von Stühlen, sowie Hartschalenkoffer haben sich Gasgehalte als günstig erwiesen, die zu einer Reduktion des spezifischen Gewichts, bezogen auf das ungeschäumte Polymer von 5 bis 40% führen. Die Porengröße und die Porengrößenverteilung können an sich beliebig gewählt werden. Ebenso können verschiedene Porenstrukturen verwendet werden. Es können offenwie auch geschlossenporige Schäume verwendet werden. Durch das Aufschäumen des Polymeren kann beispielsweise auch die Biegesteifigkeit des Formteils modifiziert werden. Bei der Korrektur von Lederfehlern durch Ausfüllen mit der Weichkomponente wird durch ein Aufschäumen des Polymeren ein Ausgleich der Elastizität zwischen der Lederschicht und dem Polymeren geschaffen. Die ausge-

besserte Stelle ist in diesem Fall praktisch nicht mehr zu erta-
 sten. Dies wird auch unterstützt durch die nicht oder nur in
 geringem Maße auftretende Schrumpfung der Weichkomponente beim
 Abkühlen. An den ausgebesserten Stellen entstehen keine Vertie-
 5 fungen. Nach einer entsprechenden Pigmentierung ist daher auch
 bei schrägem Lichteinfall die ausgebesserte Stelle gegenüber der
 umgebenden Lederoberfläche nicht mehr zu erkennen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist auch eine Verarbeitung
 10 minderwertiger Leder möglich, ohne daß eine Einbuße in der opti-
 schen Erscheinung oder den Eigenschaften beim Betasten hingenom-
 men werden muß. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann daher
 beispielsweise auch bei Kraftfahrzeugen des unteren Preissegments
 eine Innenausstattung aus Leder zu günstigen Preisen angeboten
 15 werden, wobei gleichzeitig ein höherwertiger Eindruck der Innen-
 ausstattung durch die Verkleidung mit Leder erreicht wird. Ein
 weiterer Vorteil ist, daß sich ein geringerer Lederverschnitt
 ergibt, da auch Bereiche des Leders mit geringer Qualität verar-
 beitet werden können.

20

Durch die Kühlung der Formfläche des Werkzeugs ist die hydorthen-
 male Belastung des Leders gering. Für eine Verarbeitung hat es
 sich als günstig erwiesen, wenn das Leder möglichst trocken ist.
 Bevorzugt weist das Leder einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger
 25 als 20 Gew.-% auf.

Als Werkzeuge können im erfindungsgemäßen Verfahren die in der
 Kunststofftechnik üblichen Apparaturen verwendet werden, bei-
 spielsweise Spritzgießwerkzeuge für das Spritzgießen. Wesentlich
 30 ist, daß jeweils auf der Lederseite des Verbundkörpers für eine
 ausreichende Wärmeabfuhr gesorgt werden kann.

Beim Spritzgießen wird die Lederschicht entweder direkt über ein
 Tiefzieh-verfahren dreidimensional vorgeformt und anschließend in
 35 einem Spritzgießwerkzeug mit der Weichkomponente beziehungsweise
 der Weich- und Hartkomponente hinterspritzt oder das Leder in der
 Spritzgiessform durch die einströmende Polymerschmelze direkt
 tiefgezogen.

40 Bei einer anderen Ausführungsform erfolgt die Verbindung von Trä-
 ger und Leder durch Extrusion. Bevorzugt wird dabei das Polymer,
 insbesondere bevorzugt eine zweiphasige Anordnung von Weich- und
 Hartkomponente, in einem Extruder auf eine Temperatur von wenig-
 stens 100°C erhitzt. Dem Polymer oder dem mehrphasigen Polymerver-
 45 bund wird dann das Leder über temperierte Kalandrier- oder Prägewal-
 zen zugeführt und auf diese Weise Polymer und Leder miteinander
 verbunden. Das erwärmte thermoplastische Polymer wird dabei geei-

15

gnet durch eine entsprechend geformte Breitbanddüse ausgestoßen. Das dreidimensionale Verformen des Komposits aus Leder-, Weich- und Hartkomponente kann innerhalb des Werkzeugs, das heißt, der Kalandrier- oder Prägewalze, erfolgen. Dabei wird auf der Seite des
5 Polymeren der Verbundkörper auf die erforderlichen hohen Temperaturen erhitzt, während auf der Lederseite der Verbundkörper gekühlt wird.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Verbundkörper zeigen äußerst günstige Eigenschaften. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein mehrschichtiger Verbundkörper mit einer sandwichartig übereinander angeordneten Schicht aus Leder, einer sich an das Leder anschließenden Schicht eines als Weichkomponente wirkenden ersten Polymeren und einer sich an die Weichkomponente anschließenden Schicht aus einem als Hartkomponente wirkenden zweiten Polymeren sowie gegebenenfalls weiterer Schichten, wobei die Schicht aus dem als Weichkomponente wirkenden ersten Polymeren klebstofffrei mit der Lederschicht verbunden ist, insbesondere das Leder einseitig, vorzugsweise auf der Fleischseite,
20 von dem ersten Polymeren durchdrungen ist.

Durch das in die Lederschicht eingedrungene Thermoplastische Elastomere werden Lederschicht und Weichkomponente irreversibel miteinander verbunden. Ein Abtrennen der Lederschicht vom darunter
25 liegenden Träger ist bei den meisten gebräuchlichen Kunststoffen nur unter Zerstörung der Lederstruktur möglich. Bei dem erfindungsgemäßen dreidimensionalen Verbundkörper ist für die Verbindung von Lederschicht und Weichkomponente kein weiteres Material als Klebstoff erforderlich. Charakteristisch für den erfindungsgemäßen dreidimensionalen Verbundkörper ist also die Abwesenheit einer Klebstoffschicht zwischen Leder- und Weichkomponente. Die Verbindung zwischen Weichkomponente und Hartkomponente wird vorzugsweise ebenfalls klebstofffrei ausgeführt.

35 Für eine gute Verbindung zwischen Lederschicht und Weichkomponente hat sich als günstig erwiesen, daß die Eindringtiefe des ersten Polymeren in das Leder 5 bis 40%, vorzugsweise 10 bis 30% der Stärke der Lederschicht beträgt. Die erforderliche Eindringtiefe hängt ab von der Lederdicke sowie den Ansprüchen an die
40 mechanische Widerstandsfähigkeit.

Die erfindungsgemäßen Verbundkörper können in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden. Neben dem bereits erwähnten Einsatz in der Automobilindustrie für die Verkleidung von Armaturenbrettern, für Innenverkleidungen, Mittelkonsolen u.s.w. ist beispielsweise eine Ausgestaltung des Verbundkörpers als Schutzhülle für Mobiltelefone, eine Ausrüstung von Schalenkoffern mit Ledero-

16

berflächen oder ein Einsatz in der Schuh- oder Bekleidungsindustrie für direkt angespritzte Kappen, Schulterstücke und Schutzkleidungseinzelteile denkbar. Ein weiteres Einsatzgebiet ist beispielsweise die Möbelindustrie. Hier ist eine Ausgestaltung des Verbundkörpers als Rückenlehne, Sitzfläche oder Armlehne von Sitzmöbeln denkbar. Die Erfindung ist weit über die genannten Einsatzbeispiele hinaus anwendbar. Besondere Vorteile bietet sie in dem Fall, wenn neben den optischen Eigenschaften auch das Gefühl wichtig ist, daß beim Betasten der Lederoberfläche erzeugt wird.

Die Erfindung wird im weiteren anhand von Beispielen näher erläutert.

15 Beispiel 1:

Ein Lederstück (FOC-Leder "wet white" der Firma BASF, Artikel-Nr. 11111) mit einer Kantenlänge von 15 x 30 cm und einer Dicke von 1,2 mm wurde in der Weise in ein Spritzgießwerkzeug eingelegt, daß die Narbenseite an einer mit einem Relief versehenen Formfläche des Werkzeuges anlag. Die Formfläche war auf eine Temperatur von ca. 60°C temperiert. Nach dem Schließen des Spritzgießwerkzeuges wurden die Formmassen der als Weichkomponente (TPE-U) und der als Hartkomponente (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer) wirkenden Komponenten unter einem Druck von 700 bar bei einer Temperatur von 250° C mit Hilfe eines Spritzaggregates gemeinsam eingespritzt. Die hochviskose Hartkomponente bildet sich als Kern und die niederviskose Weichkomponente als Hautkomponente aus. Unter Aufrechterhaltung eines Nachdrucks von 500 bar wurde der Spritzling innerhalb einer Zeitdauer von einer Minute auf 40° C abgekühlt. Dann wurde das Spritzgießwerkzeug geöffnet und der entstandene dreidimensionale Verbundkörper entnommen.

Eine Begutachtung des Verbundkörpers ergab, daß durch die Berührung der Lederoberfläche ein deutliches soft-touch-Gefühl vermittelt wurde. Beim Ausüben von Druck, beispielsweise mit einem Finger, gab die Lederoberfläche nach und es ließ sich eine leichte Vertiefung eindrücken. Nach Beendigung der Druckausübung kehrt die Lederoberfläche wieder spontan in ihre ursprüngliche Gestalt zurück.

Beispiel 2:

Der in Beispiel 1 hergestellte Formkörper wurde jeweils zwei Stunden vollständig in auf 20°C temperiertes destilliertes Wasser eingetaucht. Der Formkörper wurde anschließend aus dem Wasser herausgenommen, die Oberfläche mit saugfähigem Papier abgetrock-

net und anschließend der Formkörper 10 h bei 120° C in einem Trockenschrank getrocknet. Diese Behandlung wurde zweimal wiederholt. Der Formkörper wurde optisch auf Veränderungen untersucht. Es zeigten sich keine Veränderungen der Lederoberfläche. Es sind
5 keine Ablösungen zu beobachten. Eine Überprüfung auf Verzug wurde durch Einlegen des Formkörpers in eine Schablone durchgeführt. Dabei konnte keine Veränderung der Gestalt des Formkörpers festgestellt werden.

10 Beispiel 3:

Der in Beispiel 1 hergestellte Formkörper wurde in einer Klimakammer vier Tage bei 10°C und einer relativen Luftfeuchte von 98% gelagert. Das Probenstück wurde entnommen und in eine weitere
15 Klimakammer überführt und dort weitere vier Tage bei 120° C bei einer relativen Luftfeuchte von 15% gelagert. Die Probe wurde entnommen und optisch auf Veränderungen untersucht. Sie zeigte keine Ablösung der Lederschicht. Eine Überprüfung des Formkörpers mit Hilfe einer Schablone ergab, daß dieser seine Form nicht ver-
20 ändert hatte.

Beispiel 4:

Der in Beispiel 1 hergestellte Formkörper wurde eingespannt und
25 anschließend die Lederschicht mit einer senkrecht zur Lederfläche der Probe wirkenden Kraft abgezogen. Bei einer Kraft von 20 N erfolgte ein Ablösen der Lederschicht unter Zerstörung der Lederstruktur.

30 Beispiel 5:

Es wurden dünne Längsschnitte durch den Formkörper angefertigt und unter dem Mikroskop vermessen. Die Eindringtiefe des Polymeren in die Lederschicht wurde zu 200 nm (20 %) bestimmt.

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Verbundkörpers, umfassend eine Schicht aus Leder, eine sich zu einer Seite an die Schicht aus Leder anschließenden Schicht aus einem als Weichkomponente wirkenden ersten Polymeren und einer sich an diese anschließenden Schicht aus einem als Hartkomponente wirkenden zweiten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß das Leder und das als Weichkomponente wirkende erste Polymere mit einem Werkzeug, das eine Formfläche aufweist, an der das Leder zur Anlage gelangt, bei einem Druck von mindestens 50 bar, vorzugsweise mehr als 100 bar, insbesondere mehr als 180 bar, und einer Temperatur von mehr als 100°C, vorzugsweise 180 bis 280°C, insbesondere 200 bis 250°C verbunden werden, wobei die am Leder anliegende Formfläche des Werkzeugs temperiert wird, und das als Hartkomponente wirkende zweite Polymere auf das erste Polymere aufgeformt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die am Leder anliegende Formfläche des Werkzeugs auf eine Temperatur von 40 bis 80°C, vorzugsweise 45 bis 75°C temperiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Polymere und das zweite Polymere in einem gemeinsamen Arbeitsschritt auf das Leder aufgeformt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die am Leder anliegende Formfläche des Werkzeugs eine Prägestruktur aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Polymere und/oder das zweite Polymere aufgeschäumt wird, insbesondere bis zu einer Reduktion der spezifischen Dichte, bezogen auf das ungeschäumte Polymer, von 5 bis 40%.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das erste und/oder das zweite Polymere eingefärbt ist, vorzugsweise in seiner Färbung auf die Farbe des Leders abgestimmt ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Leder einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 20 Gew.-% aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Polymere ein Thermoplastisches Elastomeres ist, das vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird aus Styrol-Oligoblock-Copolymeren (TPE-S), thermoplastischen Elastomeren auf Olefinbasis (TPE-O), thermoplastischen Polyurethanen (TPE-U), Polyetherestern (TPE-E) und Polyether-Blockamiden (TPE-A).
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das als Hartkomponente wirkende zweite Polymer ein thermoplastisches Polymer darstellt, das vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird aus Polypropylen, Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polyethersulfonen, Polysulfonen, Polyetherketonen, Polycycloolefinen, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polycarbonaten, Polyphenylenethern, Polyurethanen, Polyacetalen, Polybutylenterephthalaten, Polystyrol, Styrol(co)polymerisaten und deren Mischungen.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das als Hartkomponente wirkende zweite Polymere verstärkende Füllstoffe, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Holzmehl, amorpher Kieselsäure, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Kreide, gepulvertem Quarz, Glimmer, Mica, Bentonit, Talkum, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Glaskugeln, Feldspat und Calciumsilicat, oder Fasern, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird aus Kohlenstoff-, Aramid-, Stahl- oder Glasfasern, Aluminium-Flakes, Schnittglas und Glasseidenrovings, enthält.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbinden von erstem Polymeren und Leder durch Spritzgießen erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbinden von erstem Polymeren und Leder durch Extrusion erfolgt, insbesondere das erste Polymer, gegebenenfalls im Verbund mit dem zweiten Polymer, zunächst in einem Extruder auf eine Temperatur von wenigstens 150° C erhitzt wird und diesem dann das Leder über temperierte Kalanders- oder Prägewalzen zugeführt wird und unter Druck das erste Polymere und das Leder miteinander verbunden werden.
13. Mehrschichtiger Verbundkörper mit einer sandwichartig übereinander angeordneten Schicht aus Leder, einer sich an das Leder anschließenden Schicht aus einem als Weichkomponente wirkenden ersten Polymeren und einer sich an die Weichkomponente

20

nente anschließenden Schicht aus einem als Hartkomponente wirkenden zweiten Polymeren, sowie gegebenenfalls weiteren Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus dem als Weichkomponente wirkenden ersten Polymeren klebstofffrei mit der Lederschicht verbunden ist, insbesondere das Leder einseitig, vorzugsweise auf der Fleischseite, von dem ersten Polymeren durchdrungen ist.

14. Mehrschichtiger Verbundkörper nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Eindringtiefe des ersten Polymeren 5 bis 40%, vorzugsweise 10 bis 30%, der Dicke der Lederschicht beträgt.

15. Mehrschichtiger Verbundkörper nach Anspruch 13 oder 14 dadurch gekennzeichnet, daß das als Hartkomponente wirkende zweite Polymer einen Kern ausbildet, der von dem als Weichkomponente wirkenden ersten Polymer umschlossen ist.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C70/68 B29C45/16 B32B7/04 B32B31/30 //B29K711:08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 199 708 B (HIRSCH HERMANN LEDER KUNSTST) 21 November 1991 (1991-11-21) cited in the application	1,2,4-6, 8,9,11
A	column 1, line 56 - column 3, line 21; claims 1,5,7,9,10 column 4, line 18 - line 24 column 5, line 26 - line 39 ---	13,14
Y	US 5 409 648 A (REIDEL JUERGEN) 25 April 1995 (1995-04-25) column 1, line 6 - line 33 column 3, line 34 - line 41 column 4, line 46 - line 49 column 5, line 16 - line 24 column 5, line 50 - line 52 --- -/--	1,2,4-6, 8,9,11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 August 2001

Date of mailing of the international search report

16/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Carré, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03780

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 16 438 A (RIESELMAHNN & SOHN) 21 April 1994 (1994-04-21) column 5, line 61 - line 65; claims 1,7,8; figure 6 ---	13,14
A	DE 198 15 115 A (ELDRA KUNSTSTOFFTECHNIK GMBH) 14 October 1999 (1999-10-14) cited in the application column 5, line 15 - line 20; claims 2,3 ---	1,8,10, 13,14
A	US 5 650 115 A (PROOS GARY K ET AL) 22 July 1997 (1997-07-22) column 12, line 19 - line 24; claims 24,25 ---	4
A	EP 0 362 684 A (SCHMOOCK HELMUTH) 11 April 1990 (1990-04-11) column 1, line 1 - line 8 column 1, line 34 - line 38 column 6, line 31 - line 33; figure 9 column 12, line 2 - line 4; figure 10 ---	12
A	EP 0 893 112 A (GLOBUS K KREMENDAHL GMBH & CO) 27 January 1999 (1999-01-27) column 1, line 9 - line 29; claim 4 column 2, line 4 - line 9 ---	13
P,A	EP 1 060 877 A (TARGOR GMBH) 20 December 2000 (2000-12-20) paragraphs '0042!', '0051!', '0058!; claims 1,2,15,16 ---	1,11,12
P,A	EP 1 060 861 A (TARGOR GMBH) 20 December 2000 (2000-12-20) paragraphs '0043!', '0051!', '0052!', '0054!; claims 1,2 -----	1,11,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03780

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0199708	B	29-10-1986	AT 398026 B	25-08-1994
			AT 112385 A	15-01-1994
			DE 3650447 D	18-01-1996
			DE 3682526 A	02-01-1992
			DE 3686274 A	03-09-1992
			EP 0199708 A	29-10-1986
			EP 0383364 A	22-08-1990
			EP 0430310 A	05-06-1991
			HK 147494 A	06-01-1995
			JP 2118410 C	06-12-1996
			JP 8029121 B	27-03-1996
			JP 62116114 A	27-05-1987
			US 4849145 A	18-07-1989
US 5409648	A	25-04-1995	AT 134566 T	15-03-1996
			WO 9300216 A	07-01-1993
			DE 9208297 U	12-11-1992
			DE 59205478 D	04-04-1996
			EP 0546130 A	16-06-1993
			ES 2086746 T	01-07-1996
			JP 2535133 B	18-09-1996
			JP 7504366 T	18-05-1995
DE 4316438	A	21-04-1994	NONE	
DE 19815115	A	14-10-1999	NONE	
US 5650115	A	22-07-1997	US 5335935 A	09-08-1994
			CA 2084550 A	01-03-1994
			EP 0586222 A	09-03-1994
			JP 7001499 A	06-01-1995
EP 0362684	A	11-04-1990	DE 3832822 A	29-03-1990
			JP 2164529 A	25-06-1990
EP 0893112	A	27-01-1999	AT 2407 U	27-10-1998
EP 1060877	A	20-12-2000	DE 19927549 A	21-12-2000
			JP 2001047565 A	20-02-2001
			PL 340818 A	18-12-2000
EP 1060861	A	20-12-2000	DE 19927346 A	21-12-2000
			JP 2001010007 A	16-01-2001
			PL 340817 A	18-12-2000
			TR 200001738 A	22-01-2001

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B29C70/68 B29C45/16 B32B7/04 B32B31/30 //B29K711:08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29C B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 199 708 B (HIRSCH HERMANN LEDER KUNSTST) 21. November 1991 (1991-11-21) in der Anmeldung erwähnt	1,2,4-6, 8,9,11
A	Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 3, Zeile 21; Ansprüche 1,5,7,9,10 Spalte 4, Zeile 18 - Zeile 24 Spalte 5, Zeile 26 - Zeile 39 ---	13,14
Y	US 5 409 648 A (REIDEL JUERGEN) 25. April 1995 (1995-04-25) Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 33 Spalte 3, Zeile 34 - Zeile 41 Spalte 4, Zeile 46 - Zeile 49 Spalte 5, Zeile 16 - Zeile 24 Spalte 5, Zeile 50 - Zeile 52 ---	1,2,4-6, 8,9,11
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. August 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/08/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Carré, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 16 438 A (RIESELNANN & SOHN) 21. April 1994 (1994-04-21) Spalte 5, Zeile 61 - Zeile 65; Ansprüche 1,7,8; Abbildung 6 ----	13,14
A	DE 198 15 115 A (ELDRA KUNSTSTOFFTECHNIK GMBH) 14. Oktober 1999 (1999-10-14) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeile 15 - Zeile 20; Ansprüche 2,3 ----	1,8,10, 13,14
A	US 5 650 115 A (PROOS GARY K ET AL) 22. Juli 1997 (1997-07-22) Spalte 12, Zeile 19 - Zeile 24; Ansprüche 24,25 ----	4
A	EP 0 362 684 A (SCHMOOCK HELMUTH) 11. April 1990 (1990-04-11) Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 8 Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 38 Spalte 6, Zeile 31 - Zeile 33; Abbildung 9 Spalte 12, Zeile 2 - Zeile 4; Abbildung 10 ----	12
A	EP 0 893 112 A (GLOBUS K KREMENDAHL GMBH & CO) 27. Januar 1999 (1999-01-27) Spalte 1, Zeile 9 - Zeile 29; Anspruch 4 Spalte 2, Zeile 4 - Zeile 9 ----	13
P,A	EP 1 060 877 A (TARGOR GMBH) 20. Dezember 2000 (2000-12-20) Absätze '0042!', '0051!', '0058!; Ansprüche 1,2,15,16 ----	1,11,12
P,A	EP 1 060 861 A (TARGOR GMBH) 20. Dezember 2000 (2000-12-20) Absätze '0043!', '0051!', '0052!', '0054!; Ansprüche 1,2 -----	1,11,12

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0199708	B	29-10-1986	AT	398026 B	25-08-1994
			AT	112385 A	15-01-1994
			DE	3650447 D	18-01-1996
			DE	3682526 A	02-01-1992
			DE	3686274 A	03-09-1992
			EP	0199708 A	29-10-1986
			EP	0383364 A	22-08-1990
			EP	0430310 A	05-06-1991
			HK	147494 A	06-01-1995
			JP	2118410 C	06-12-1996
			JP	8029121 B	27-03-1996
			JP	62116114 A	27-05-1987
			US	4849145 A	18-07-1989
US 5409648	A	25-04-1995	AT	134566 T	15-03-1996
			WO	9300216 A	07-01-1993
			DE	9208297 U	12-11-1992
			DE	59205478 D	04-04-1996
			EP	0546130 A	16-06-1993
			ES	2086746 T	01-07-1996
			JP	2535133 B	18-09-1996
			JP	7504366 T	18-05-1995
DE 4316438	A	21-04-1994	KEINE		
DE 19815115	A	14-10-1999	KEINE		
US 5650115	A	22-07-1997	US	5335935 A	09-08-1994
			CA	2084550 A	01-03-1994
			EP	0586222 A	09-03-1994
			JP	7001499 A	06-01-1995
EP 0362684	A	11-04-1990	DE	3832822 A	29-03-1990
			JP	2164529 A	25-06-1990
EP 0893112	A	27-01-1999	AT	2407 U	27-10-1998
EP 1060877	A	20-12-2000	DE	19927549 A	21-12-2000
			JP	2001047565 A	20-02-2001
			PL	340818 A	18-12-2000
EP 1060861	A	20-12-2000	DE	19927346 A	21-12-2000
			JP	2001010007 A	16-01-2001
			PL	340817 A	18-12-2000
			TR	200001738 A	22-01-2001